

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-074908

(43)Date of publication of application : 06.04.1987

(51)Int.Cl.

C08F 36/04

C08F 6/22

(21)Application number : 60-215969

(71)Applicant : JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO
LTD

(22)Date of filing : 28.09.1985

(72)Inventor : IWANAGA SHINICHIRO
MATSUNAGA TATSUAKI
NOBUYO KOJI
TAKEMURA YASUHIKO

(54) PRODUCTION OF RUBBER-LIKE POLYMER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a rubber-like polymer of a low metal content, by heating a specified polymer latex in the presence of a nonionic surfactant and a metal-free electrolyte.

CONSTITUTION: 100pts.wt. monomer (A) comprising 1W20wt% monomer containing at least one functional group selected from among epoxy, hydroxyl, carboxyl, amino and alkyl ester group, 10W50wt% acrylonitrile (b) and 30W80wt% butadiene and/or isoprene (c) is emulsion-polymerized in the presence of an ionic surfactant (B) (e.g., potassium oleate) as an emulsifier to obtain a polymer latex (C). Component C is heated to 40W150°C in the presence of nonionic surfactant (D) of a cloud point of 20W110°C (e.g., fatty acid monoglyceride) in an amount (1W15pts.wt.) to provide a B/D weight ratio of 0.01W2.0 and 5W20pts.wt. metal-free electrolyte (E) [e.g., (NH₄)₂SO₄] to coagulate the rubber-like polymer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-74908

⑤ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和62年(1987)4月6日

C 08 F 36/04
6/22

MFT

7167-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全9頁)

⑬ 発明の名称 ゴム状重合体の製造方法

⑰ 特 願 昭60-215969

⑱ 出 願 昭60(1985)9月28日

⑫ 発 明 者 岩 永 伸 一 郎 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内

⑫ 発 明 者 松 永 龍 昭 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内

⑫ 発 明 者 延 与 弘 次 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内

⑫ 発 明 者 竹 村 泰 彦 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内

⑰ 出 願 人 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号

⑱ 代 理 人 弁理士 白井 重隆

明 細 書

1. 発明の名称

ゴム状重合体の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 乳化重合によってゴム状重合体を得るに際し、乳化剤として少なくともイオン性活性剤を用い乳化重合を行った後、次いで得られた重合体ラテックスをノニオン系活性剤および金属を含まない電解質の存在下に加熱することによりゴム状重合体を凝固させることを特徴とするゴム状重合体の製造方法。

(2) 乳化剤としてイオン性活性剤およびノニオン系活性剤を用いて乳化重合を行った後、得られた重合体ラテックスに金属を含まない電解質を添加し、次いで加熱する特許請求の範囲第1項記載のゴム状重合体の製造方法。

(3) 乳化剤としてイオン性活性剤を用いて乳化重合を行った後、得られた重合体ラテックスにノニオン系活性剤および金属を含まない電解質を添加し、次いで加熱する特許請求の範囲第1項記載のゴム

状重合体の製造方法。

(4) ゴム状重合体が、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、ブタジエン-スチレン共重合体またはポリクロロブレンからなるジエン系重合体である特許請求の範囲第1項、第2項または第3項記載のゴム状重合体の製造方法。

(5) ゴム状重合体中にエポキシ基、水酸基、カルボキシル基、アミノ基およびアルキルエステル基の群から選ばれた少なくとも1種の官能基を有する特許請求の範囲第1項、第2項、第3項または第4項記載のゴム状重合体の製造方法。

(6) ゴム状重合体が、(a)エポキシ基、水酸基、カルボキシル基、アミノ基およびアルキルエステル基の群から選ばれた少なくとも1種の官能基を有する単量体1~20重量%、(b)アクリロニトリル10~50重量%、(c)ブタジエンおよび/またはイソブレン30~80重量%を乳化重合してなる特許請求の範囲第1項、第2項、第3項、第4項または第5項記載のゴム状重合体の製造方法。

(7) 活性剤の使用量が、単量体100重量部当たりイオン性活性剤が0.1～10重量部、ノニオン系活性剤が1～15重量部であり、かつイオン性活性剤／ノニオン系活性剤の重量比が0.01～2.0である特許請求の範囲第1項、第2項、第3項、第4項、第5項または第6項記載のゴム状重合体の製造方法。

(8) 金属を含まない電解質が、硫酸アンモニウム、塩化アンモニウム、磷酸アンモニウム、硝酸アンモニウムおよび酢酸アンモニウムの群から選ばれた少なくとも1種の化合物である特許請求の範囲第1項、第2項、第3項、第4項、第5項、第6項または第7項記載のゴム状重合体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、乳化重合によって金属含有量の少ないゴム状重合体を製造する方法に関するものである。

〔従来の技術〕

従来、水に殆ど不溶の単量体をセッケン、界面

われており、また生成した重合体ラテックスを分離する工程でも凝固剤として塩化ナトリウム、塩化カルシウムなどの金属化合物が用いられている。

このため、これらの金属イオンが重合体中に必ず残留し、これは重合体ラテックスを凝固、水洗しても殆ど除去することはできず、通常の乳化重合—凝固剤を用いた重合体の製造方法では金属含有量を低減させることは極めて困難である。

従って通常の乳化重合によって得られた重合体を金属への塗料、接着剤、シール剤などの用途に用いた場合、該重合体中に含まれる金属イオンによる金属表面の腐蝕性の問題が生起することが多い。

本発明者らは、以上のような欠点を解消するため、乳化重合によって重合体を得るに際し、乳化剤としてノニオン系活性剤（非イオン性活性剤）を用い該ノニオン系活性剤の曇点未満の温度で乳化重合を行った後、得られた重合体ラテックスを前記曇点以上の温度に加熱することにより凝固剤を用いずに凝固させることにより金属イオンを殆

活性剤などの乳化剤で小さい粒子として水相中に分散させ、ペルオクソ二硫酸カリウム、過酸化水素、 α -クミルヒドロペルオキシドなどの水溶性重合開始剤を用いて乳化重合を行いゴム状重合体を得ることは、広く実施されている。

例えば乳化重合によってスチレン—ブタジエンゴム（SBR）を得るには、i）いわゆるホットラバーレスビーまたはコールドラバーレスビーによって乳化重合し（重合工程）、ii）減圧下または減圧水蒸気蒸溜によって単量体を回収し（回収工程）、iii）更に重合体ラテックスに食塩水などの電解質を加えてクリーム化し、次に希硫酸などの凝固剤を加えてゴム分が凝集した多孔性のクラムとセラム（漿液）に分離し、該クラムを洗浄し（分離工程）、iv）最後にクラムを乾燥する（乾燥工程）方法が採用されている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

以上のように従来の乳化重合では、一般に乳化剤には対イオンとしてカリウム、ナトリウムなどのアルカリ金属を含むアニオン系活性剤が広く使

ど含まない重合体を製造する方法を提案した（特開昭59-170390号明細書）。

かかる発明は、乳化剤としてノニオン系活性剤のみを用い、かつ重合温度および凝固温度を調整することのみで、極めて金属含有量の少ない重合体を得ることができ、工業上の意義は大である。

しかしながら、乳化剤としてノニオン系活性剤のみを用いて乳化重合する場合は、乳化重合温度および単量体回収工程の温度を該ノニオン系活性剤の曇点温度未満とせねばならず操作条件が限定されること、また得られる重合体ラテックスは単量体回収の段階などの高温において一般に不安定な状態となるなどの好ましくない場合があることが判明した。

本発明は、かかる技術的課題を背景になされたもので、乳化重合においてゴム状重合体を製造するに当たり、少なくともイオン性活性剤を用いて乳化重合することによりモノマー回収工程などの高温下での重合体ラテックスの安定性を確保し、かつ凝固時にはノニオン系活性剤の特性を利用し

て実施し、かくて金属イオンを殆ど含まないゴム状重合体を得ることを目的とする。

(問題点を解決するための手段)

即ち本発明は、乳化重合によってゴム状重合体を得るに際し、乳化剤として少なくともイオン性活性剤を用い乳化重合を行った後、次いで得られた重合体ラテックスをノニオン系活性剤および金属を含まない電解質の存在下に加熱することによりゴム状重合体を凝固させることをすることを特徴とするゴム状重合体の製造方法を提供するものである。

本発明の乳化重合による重合体は、特に限定するものではないが、ゴム状重合体が、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、ブタジエン-スチレン共重合体、ポリクロロブレンなどのジエン系重合体、あるいはこれらにエポキシ基、水酸基、カルボキシル基、アミノ基およびアルキルエステル基などの群から選ばれた少なくとも1種の官能基を有する変性ジエン系重合体であってもよい。

れるイオン性活性剤とは、アニオン系活性剤、カチオン系活性剤、あるいは両性活性剤である。

アニオン系活性剤としては、例えば石鹼、ロート油、乳化油、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ドデシルベンゼンスルホン酸塩、オレイン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、ジアルキルスルホ琥珀酸塩、リグニンスルホン酸塩、アルコールエトキシサルフェイト、第2級アルカンスルホネート、 α -オレフィンスルホン酸、タモールなどを挙げることができる。

また、カチオン系活性剤としては、例えばアルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、アルキルピリジニウム塩、アルキルベンジルジメチルアンモニウム塩などを挙げることができる。

更に、両性活性剤としては、アルキルベタイン、アルキルジエチレントリアミノ酢酸などを挙げることができる。

なお、これらのイオン性活性剤は、1種でもまたは2種以上を併用することもできる。

かかる変性ジエン系重合体の具体例としては、例えば(ⅰ)エポキシ基、水酸基、カルボキシル基、アミノ基およびアルキルエステル基の群から選ばれた少なくとも1種の官能基を有する単量体、例えばメタクリル酸、アクリル酸、フマル酸、イタコン酸、マレイン酸、グリシジル(メタ)アクリレート、グリシジルアリルエーテル、グリシジルビニルエーテル、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジプロピルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレートなどを1~20重量%、(ⅱ)アクリロニトリル10~50重量%、(ⅲ)ブタジエンおよび/またはイソブレン30~80重量%を乳化重合して得られる重合体を挙げることができる。

本発明の乳化重合において乳化剤として使用さ

これらのイオン性活性剤は、乳化重合時の乳化剤として必須の成分であり、例えば乳化重合時にノニオン系活性剤のみを用いる場合には、乳化重合温度が限定され、また重合後得られる重合体ラテックスの安定性が悪く、例えば単量体回収時に重合体ラテックスの凝固が生起することがある。

次に、本発明の乳化重合において使用されるノニオン系活性剤は、低濃度で著しい表面活性を示す物質の中、水溶液中で電離しないものであり、具体的には、例えばポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンオキシプロピレンブロックポリマー、アルキルスルフィニルアルコール、脂肪酸モノグリセリドなどを挙げることができる。

かかるノニオン系活性剤の水溶液を加熱していく時、初めて曇りを生ずる温度を曇点と云い、ノニオン系活性剤水溶液に生ずる特有の現象である。

前記曇点は、熱力学的には下部臨界溶解温度

(LCST)に対応する。ここで下部臨界溶解温度とは、次のようなものである。即ち一般にノニオン系活性剤-水系の相互溶解曲線を描くと、これを別名曇点曲線と指称する。この曲線より下は均一な一相系であり、該曲線より上は二相系を示している。かかる曲線の一番下部に相当する点の温度をLCSTと称し、各組成での該曲線上の点に対応する温度を曇点と云う。

従って、ある組成のノニオン系活性剤水溶液の温度を上げていくと、前記曲線と交わる点より上、即ち曇点以上の温度で白濁-相分離と云う現象が現れ、均一相だった系が水相と活性剤相の二相に分離するのである。この現象は、水相のノニオン系活性剤濃度の低下、言い換えれば該活性剤が水に難溶になったと言え、かかる現象がノニオン系活性剤に特徴的に現れるのである。

このように、曇点以上の温度ではノニオン系活性剤は水に難溶となり、界面活性剤としての活性が失われ、これは例えばアニオン系活性剤に酸、多価金属イオンなどを加えることにより水溶性を

温度を高くする場合は曇点以上の温度となり、得られた重合体ラテックスが凝固する恐れもあるので、乳化重合時にかかるノニオン系活性剤を併用する場合は、水蒸気蒸溜を行う温度以上の曇点を有するノニオン系活性剤を予め選択することが好ましい。

更に、高い曇点を有するノニオン系活性剤をイオン性活性剤とともに乳化剤として併用し乳化重合、単量体回収を行った後、低い曇点を有する非イオン性活性剤、その他アルコール、脂肪酸などを加え該曇点を下げることにより凝固温度を下げることも可能である。

本発明におけるノニオン系活性剤は、乳化重合時に前記イオン性活性剤とともに乳化重合レスビーンに加えてもよく、また乳化重合時には加えることなく乳化重合後、単量体回収後に重合体ラテックス中に添加してもよい。

しかしながら、乳化重合時に乳化剤としてイオン性活性剤とともにかかるノニオン系活性剤を併用した方が、得られる重合体の金属含量をより少

低下させ重合体ラテックスを凝固させる従来の前記分離工程に対応している。

即ち、少なくとも乳化重合によって得られる重合体ラテックス中にかかるノニオン系活性剤が存在すれば曇点の現象を利用することにより該重合体の凝固を容易にすることが可能となる。

ただしノニオン系活性剤水溶液の曇点と重合体ラテックスの凝固温度とは必ずしも一致しないが、前者と後者の温度には相関関係があり、本発明では、凝固温度の目安としてかかるノニオン系活性剤の曇点を利用するものである。

本発明に用いられるノニオン系活性剤としては、前記に例示した化合物を1種単独で使用するか、あるいは2種以上を併用してもよく、乳化重合条件あるいは凝固条件によって適宜選択される。

例えば、ノニオン系活性剤の曇点は、20～110℃が好ましく、あまり低いと重合体ラテックスの安定性が不充分であり、逆に高すぎると凝固に高い温度を要し実用的ではない。

また、単量体回収工程で水蒸気蒸溜などにより

なくすることが可能であり、また工程操作上別途単量体回収後にノニオン系活性剤を添加する必要もないので好都合である。

これら活性剤の使用割合は、単量体100重量部当たり、イオン性活性剤が0.1～10重量部、好ましくは0.2～6.0重量部、ノニオン系活性剤が1～15重量部、好ましくは2～12重量部であり、かつイオン性活性剤/ノニオン系活性剤の重量比が0.01～2.0、好ましくは0.1～1.0である。

イオン性活性剤の使用量が0.1重量部未満では、単量体の乳化が不充分なことがあり、また乳化重合の際にノニオン系活性剤を併用する場合には、モノマー回収時にノニオン系活性剤の割合が多くなり過ぎて共重合体ラテックスの安定性が悪化する場合があり、一方10重量部を越えると重合体ラテックスの凝固性が不充分となり実用的でなく、また得られる重合体の金属含量が多くなる場合がある。

また、ノニオン系活性剤の使用量が1重量部未

満の場合には、後記するように金属を含まない電解質を添加した後、加熱しても重合体ラテックスの凝固を生起させることができない場合があり、一方15重量部を越えると乳化重合時にかかるノニオン系活性剤を(イオン性活性剤とともに)併用する場合には得られる重合体ラテックスの粘度が高すぎたり、かえってラテックスの安定性が悪化したりする。

更に、イオン性活性剤/ノニオン系活性剤の重量比が0.01未満では乳化重合後、得られる重合体ラテックスの安定性が悪化したり、単量体回収の段階で不安定になり、一方2.0を越えると凝固時に共重合体ラテックスが凝固時に極端な高温を要するか、あるいは多量の電解質の添加が必要となり、実用的ではない。

本発明では、乳化重合時に少なくともイオン性活性剤を使用しているため、乳化剤としてノニオン系活性剤を単独で使用して乳化重合する場合とは異なり、かかるノニオン系活性剤の存在する重合体ラテックスを加熱しただけでは、凝固は不可

能である。

このため、前記のように重合体ラテックス中に、ノニオン系活性剤のほかに金属を含まない電解質を存在させることが必要である。

かかる金属を含まない電解質としては、例えば硫酸アンモニウム、塩化アンモニウム、磷酸アンモニウム、硝酸アンモニウムまたは酢酸アンモニウムなどの無機塩を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

かかる金属を含まない電解質は、1種単独で使用することも、また2種以上を併用することもできる。

かかる電解質の使用割合は、重合体ラテックス中の重合体成分100重量部当たり5~20重量部、好ましくは7~15重量部であり、5重量部未満では凝固が不十分な場合があり、一方20重量部を越えて使用しても不経済であり、また凝固性も殆ど変わらない。

なお、本発明において、ノニオン系活性剤を乳化重合時に使用しない場合は、該活性剤の添加時

期は乳化重合後でかつ単量体回収後に、また金属を含まない電解質の添加時期はいずれの場合にも単量体回収後に実施することが好ましい。

このようにして、乳化重合された後、(更に、単量体回収された後)、得られた重合体ラテックスをノニオン系活性剤および金属を含まない電解質の存在下に加熱することにより、重合体ラテックスを凝固させる。

この場合の加熱温度は、特に限定されるものではなく、使用するイオン性活性剤/ノニオン系活性剤の種類、量、比率、用いる電解質の種類、量によって任意に調整することができるが、通常、40~150℃、好ましくは60~120℃に調整する。40℃未満ではラテックスが不安定となり生産上問題があり、一方150℃を越えるとポリマーのゲル化が起こる場合があり、好ましくない。

このようにして、少なくともイオン性活性剤を用いて乳化重合し重合体ラテックスを得、通常、モノマー回収をした後、ノニオン系活性剤および金

属を含まない電解質の存在下にこれを加熱すれば、金属を含まない電解質の存在と加熱との作用により、イオン性活性剤相およびノニオン系活性剤相が分離し、その結果重合体ラテックスの凝固が容易に実現される。

本発明に適用される乳化重合について具体的に説明すると、まず乳化重合に際しては乳化剤としてイオン性活性剤、場合によりノニオン系活性剤を併用し、その他に一般的な重合薬剤を用いるが、この場合もなるべくアルカリ金属などの金属化合物を含まないものを使用することが効果的である。

ただし、これらの薬剤は使用量が微量であるため、さして問題とはならない。

乳化重合は、重合開始剤として過酸化物、レドックス系化合物、アゾ系化合物、過硫酸塩などの重合開始剤を用い、通常の乳化重合方法により実施すればよい。

その他必要に応じ分子量調整剤などを用いても構わない。

また単量体種も乳化重合可能なものであれば全

て応用でき、得られる分子量などの制限もない。

乳化重合は、酸素を除去した反応器中で行われる。

単量体、イオン性活性剤（場合によりノニオン系活性剤を併用する）、分子量調整剤、重合開始剤などは、反応開始前に全量添加しても、反応開始後任意に分割添加してもよく、反応途中で温度、攪拌などの条件を任意に変更することもできる。

なお重合方式は、連続式、回分式のいずれであってもよい。

このようにして得られた重合体ラテックスを減圧下または水蒸気蒸溜などの通常の単量体回収手段により単量体を回収した後、該重合体ラテックス中に（乳化重合時にノニオン系活性剤を併用していない場合には、該ノニオン系活性剤を添加するとともに）金属を含まない電解質を添加し、次いで所定の温度に加熱すれば、イオン性活性剤相およびノニオン系活性剤相が相分離する結果、瞬時に重合体が析出し、該重合体を分離することができる。

(実施例)

以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。

なお、実施例中において重合体中の金属イオンの定量は下記のようにして求めた。

「重合体中の金属イオンの定量」

i) 重合体を白金坩堝中700℃で焼き灰化させる。

ii) 残った灰分を1規定塩酸に溶解する。

iii) 適当な濃度に希釈して原子吸光測定装置で水溶液の各金属の濃度を求める。

iv) 前記iii)項の値より重合体中の金属イオンの含有量を計算し算出する。

実施例1～5、比較例1～6

下記に示す乳化重合レスビーを用い、内容積20ℓのオートクレーブ中で20℃で乳化重合を実施した。

加熱は回分式で容器中で加熱してもよいし、連続的に加熱してもよい。

なお凝固温度が100℃を越える場合は、加熱装置のほか、加圧装置も必要となる。

凝固後は、分離された重合体を水洗、乾燥し、製品重合体を得ることができる。

このようにして得られた本発明の乳化重合方法による重合体は、通常の乳化重合によって得られた重合体に比しアルカリ金属、アルカリ土類金属などの金属イオンの含有量が極めて微量である。

(作用)

本発明は、イオン性活性剤とノニオン系活性剤とを使用することにより、未反応単量体回収時の重合体ラテックスの安定性を確保し、かつ凝固の際にはノニオン系活性剤の特性を利用して加熱により重合体を分離させることにより、金属イオン含量の極めて小さい重合体を得るものである。その結果、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂などと混合、硬化して金属に対する耐腐蝕性に優れた材料が得られる。

乳化重合レスビー

(重量部)

ブタジエン	;	65
アクリロニトリル	;	35
水	;	220
ポリオキシエチレン		
ノニルフェニルエーテル ^{*1}	;	5
ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ	;	1.0
第三級ドデシルメルカプタン	;	0.2
過硫酸アンモニウム	;	0.25
シアノエチル化ジエタノールアミン	;	0.15

*1) 花王石鹼調製、エマルゲン920

曇点82℃

重合転化率90%に達した後、単量体100重量部当たり0.2重量部のヒドロキシルアミン硫酸塩を添加し重合を停止させた。

続いて加温し、減圧下で約70℃にて水蒸気蒸溜により残留単量体を回収した後、老化防止剤としてアルキル化フェノールを2重量部添加し、次いで硫酸アンモニウム10重量部を20重量%水溶液として添加した後、90℃に加熱して重合体

ラテックスを凝固した。

生成したクラムを取り出し水洗後50℃減圧下で乾燥し評価用のサンプルを得た(実施例1)。

同様にして乳化剤の種類、加熱(凝固)温度を変え、電解質(無機塩)を添加し、あるいは通常の凝固剤を使用し、または使用しない例(実施例2～5、比較例1～6)を併せ第1表に示す。

実施例6

下記に示す乳化重合レスビーを用い、実施例1と同様の方法で乳化重合を実施した。

乳化重合レスビー (重量部)

ブタジエン	:	65
アクリロニトリル	:	35
水	:	220
ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ	:	3
第三級ドデシルメルカプタン	:	0.2
過硫酸アンモニウム	:	0.25
シアノエチル化ジエタノールアミン	:	0.15

重合転化率90%に達した後、単量体100重量部当たり0.2重量部のヒドロキシルアミン硫

酸塩を添加し重合を停止させた。続いて加熱し、減圧下で約70℃にて水蒸気蒸溜により残留単量体を回収した後、老化防止剤としてアルキル化フェノールを2重量部添加し、次いで非イオン系活性剤としてエマルゲン920(前掲)10重量部、電解質として硫酸アンモニウム10重量部を20重量%水溶液として添加した後、90℃に加熱して重合体ラテックスを凝固した。

生成したクラムを取り出し水洗後50℃減圧下で乾燥し評価用のサンプルを得た。結果を併せ第1表に示す。

第1表から明らかなように、本発明によるものは、いずれも得られる重合体中の金属イオンの含有量は極めて少ないが(実施例1～5および実施例6)、これに対し、通常のイオン性活性剤(アニオン系活性剤)および通常の凝固剤を使用した重合体は、いずれも金属イオンの含有量が大であり(比較例1～3)、通常のアニオン系活性剤を使用した系では、凝固剤を用いずに単に加熱しただけでは凝固せず(比較例4)、本発明の処方に

従いイオン性活性剤と非イオン性活性剤を併用しても電解質を添加しなくては凝固しない(比較例5)、更に電解質を添加しても加熱しなければ凝固しない(比較例6)ことが、それぞれ分かる。

(以下余白)

第 1 表

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	実施例6
重合レシビー フタジエン アクリロニトリル スチレン ブチルアクリレート メタクリル酸	65 35 - - -	40 20 - 40 -	60 35 - - 5	75 - 25 - -	- 15 - 80 5	65 35 - - -	65 35 - - -	65 35 - - -	65 35 - - -	65 35 - - -	65 35 - - -	65 35 - - -
ノニオン系活性剤 エマルゲン920 エマルゲン120 [※] エマルゲンPP-150 [※]	5 - -	- 6 -	- - 6	5 - -	- 5 -	- - -	- - -	- - -	- - -	- 6 -	- 6 -	10 - -
イオン性活性剤 ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ オレイン酸カリウム ドデシルトリメチルアンモニウムクロライド	1 - -	- - 2	0.5 - -	- 0.5 -	0.5 - -	4 - -	- 5 -	- 5 -	- 5 -	1 - -	1 - -	3 - -
過硫酸アンモニウム 過硫酸ナトリウム	0.25 -	0.25 -	0.25 -	0.25 -	0.25 -	0.25 -	0.25 -	0.25 -	0.25 -	0.25 -	0.25 -	- 0.25
凝固剤 電解質 加熱(凝固)温度 凝固剤	(NH ₄) ₂ SO ₄ 10 90 -	(NH ₄) ₂ SO ₄ 10 100 -	NH ₄ Cl 10 70 -	NH ₄ NO ₃ 15 90 -	NH ₄ NO ₃ 10 100 -	- - 80 CaCl ₂	- - 80 CaCl ₂	- - 90 NaCl / H ₂ SO ₄	- - 150 -	- - 150 -	(NH ₄) ₂ SO ₄ 20 30 -	(NH ₄) ₂ SO ₄ 15 95 -
金属分析 ナトリウム カリウム カルシウム	(ppm) 5 0 0	3 0 0	7 0 0	2 5 0	10 0 0	120 8 1,500	4 90 1,100	180 5 0	凝固せず	凝固せず	凝固せず	6 0 0

* 2) 花王石油製、ポリオキシエチレンラウリルエーテル (沸点: 98℃)

* 3) 花王石油製、ポリオキシエチレン-プロピレンブロックポリマー (沸点: 71℃)

(発明の効果)

以上のように本発明によれば、乳化重合後の得られる重合体ラテックスの安定性が良好であり、かつ最終的に得られる重合体中にアルカリ金属、アルカリ土類金属などの金属イオンの含有量が極めて微量であり、従ってかかる重合体は金属に対し腐蝕性が小さいと云う利点を有する。

特許出願人 日本合成ゴム株式会社
代理人 弁理士 白井重隆

手続補正書 (自発)

昭和61年8月14日

特許庁長官殿

1. 事件の表示

昭和60年特許願第215969号

2. 発明の名称

ゴム状重合体の製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都中央区築地二丁目11番24号

名称 日本合成ゴム株式会社

代表者 吉光 久

4. 代理人 郵便番号107

住所 東京都港区赤坂2-17-54

バレットワイヤル赤坂No.1 315号室

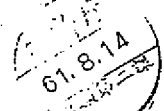
電話 03(584)1664

氏名 (8522) 弁理士 白井重隆

5. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

6. 補正の内容



(1) 明細書第25頁第4行と第5行との間に次の文章を加入する（実施例7および比較例7の追加）。
「実施例7および比較例7

実施例1～5と同様の方法で液状ゴムの作製を行った。すなわち、下記に示す乳化重合レスビーを用い、内容積20ℓのオートクレープ中で20℃で乳化重合を実施した。

乳化重合レスビー (重量部)	
ブタジエン	60
アクリロニトリル	35
メタクリル酸	5
水	220
ポリオキシエチレン	
ノニルフェニルエーテル ^{*1}	4
ポリオキシエチレン	
ラウリルエーテル ^{*2}	2
ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ	1
第三級ドデシルメルカプタン	10
過硫酸アンモニウム	0.25
シアノエチル化ジエタノールアミン	0.15

*1) 花王石鹼製、エマルゲン920

*2) 花王石鹼製、エマルゲン120

重合転化率90%に達した後、単量体100重量部当たり0.2重量部のヒドロキシルアミン硫酸塩を添加し、重合を停止させた。続いて加温し、減圧下70℃にて水蒸気蒸留により残留単量体を回収した後、老化防止剤としてアルキル化フェノールを2重量部添加し、次いで硫酸アンモニウム10重量部を20重量%水溶液として添加した後、90℃に加熱して重合体ラテックスを凝固した。

分離した液状ゴムを取り出した後、70℃減圧下で乾燥し、評価用サンプルを得た（実施例7）。

この結果、数平均分子量3,000の液状ゴムを得た。同様に、イオン性活性剤で重合し、凝固剤を用いて凝固した例（比較例7）についても、併せ第1表に示す。第1表から明らかなように、液状ゴムにおいても、同様に低金属イオンポリマーが得られることが分かる。」

(2) 明細書第26頁第1表を別紙に差し替える（実施例7および比較例7の追加）。 以上

第 1 表

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	実施例6	実施例7	比較例7
重合レスビー (重量部)														
ブタジエン	65	40	60	75	-	65	65	65	65	65	65	65	60	65
アクリロニトリル	35	20	35	-	15	35	35	35	35	35	35	35	35	35
スチレン	-	-	-	25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ブチルアクリレート	-	40	-	-	80	-	-	-	-	-	-	-	-	-
メタクリル酸	-	-	5	-	5	-	-	-	-	-	-	-	5	-
ノニオン系活性剤 (重量部)														
エマルゲン920	5	-	-	5	-	-	-	-	-	6	6	10	4	-
エマルゲン120 ^{*2}	-	6	-	-	5	-	-	-	-	-	-	-	2	-
エマルゲンPP-150 ^{*3}	-	-	6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
イオン性活性剤 (重量部)														
ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ	1	-	0.5	-	0.5	4	-	-	-	1	1	3	1	5
オレイン酸カリウム	-	-	-	0.5	-	-	5	5	5	-	-	-	-	-
ドデシルトリメチルアンモニウムクロライド	-	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
過硫酸アンモニウム (重量部)	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	-	0.25	0.25
過硫酸ナトリウム	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.25	-	-
凝固剤 (重量部)														
硫酸	(NH ₄) ₂ SO ₄	(NH ₄) ₂ SO ₄	NH ₄ Cl	NH ₄ NO ₃	NH ₄ NO ₃	-	-	-	-	-	(NH ₄) ₂ SO ₄	(NH ₄) ₂ SO ₄	(NH ₄) ₂ SO ₄	-
加熱 (凝固) 温度 (℃)	10	10	10	15	10	-	-	-	-	-	20	15	10	-
凝固剤 (重量部)	90	100	70	90	100	80	80	90	150	150	30	95	90	80
凝固剤 (種類)	-	-	-	-	-	CaCl ₂	CaCl ₂	NaCl / H ₂ SO ₄	-	-	-	-	-	CaCl ₂
金属分析 (ppm)														
ナトリウム	5	3	7	2	10	120	4	180	凝固せず	凝固せず	凝固せず	6	5	100
カリウム	0	0	0	5	0	8	90	5	-	-	-	0	0	0
カルシウム	0	0	0	0	0	1,500	1,100	0	-	-	-	0	0	1,500

*2) 花王石鹼製、ポリオキシエチレンラウリルエーテル (沸点: 98℃)

*3) 花王石鹼製、ポリオキシエチレンプロピレンブロックポリマー (沸点: 71℃)